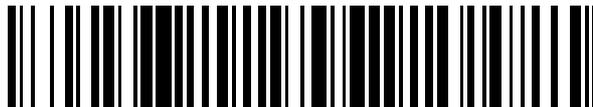


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 848**

51 Int. Cl.:

C09K 21/12 (2006.01)

C08K 5/5357 (2006.01)

C07F 9/6571 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2004 E 04779764 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1651737**

54 Título: **Aditivos de fosfonato retardantes de la llama para termoplásticos**

30 Prioridad:

01.08.2003 US 491914 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.03.2014

73 Titular/es:

**SOLVAY USA INC. (100.0%)
8 Cedar Brook Drive
Cranbury, NJ 08512, US**

72 Inventor/es:

**WO, SHIMING y
SHAMBLEE, DWIGHT**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 451 848 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivos de fosfonato retardantes de la llama para termoplásticos

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a alquil, cicloalquil, aril o aralquil fosfonatos, a fosfonatos específicos, y al uso de dichos fosfonatos como o en relación con retardantes de la llama en termoplásticos.

10 Antecedentes de la invención

Los retardantes de la llama se incorporaran por seguridad a muchos productos como intento por controlar la propagación del fuego por el producto. Los retardantes de la llama pueden actuar, por ejemplo, provocando la extinción rápida de las llamas, o haciendo que el producto sea difícil de prender. Aunque los retardantes de la llama se han usado de forma convencional para tratar tejidos, mobiliario, etc. y se han incorporado a espumas, pinturas, y resinas tales como resinas epoxi, ahora se persiguen activamente muchas otras aplicaciones, en particular dentro de la industria electrónica, automotriz, aeroespacial y de la construcción.

A pesar de que son útiles a la hora de ofrecer propiedades retardantes de la llama en termoplásticos, los aditivos de fosfonato retardantes de la llama conocidos tienen desventajas que limitan su uso. La presente invención proporciona un aditivo de fosfonato retardante de la llama que evita las desventajas de los aditivos de fosfonato retardantes de la llama conocidos para proporcionar composiciones útiles.

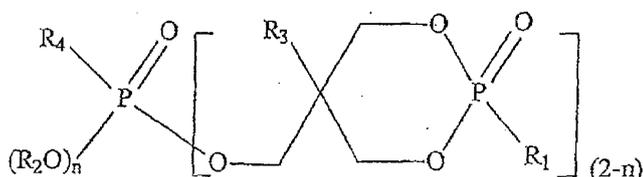
Una desventaja de los aditivos de fosfonato retardantes de la llama conocidos es que los aditivos retardantes de la llama conocidos confieren diversos problemas de comportamiento y otras deficiencias a la composición termoplástica. Estos problemas pueden limitar o eliminar su utilidad con algunos termoplásticos y en particular, con poliolefinas. En particular, en estos sistemas termoplásticos se ha comprobado la liberación de gases y la exudación de líquidos, y se cree que estas desventajas han sido provocadas por interacciones de la sal de fosfonato/agente sinérgico.

Se ha comprobado que muchos de los aditivos de fosfonato retardantes de la llama convencionales tienen tendencia a migrar y/o volatilizarse de los termoplásticos con el tiempo. La migración del aditivo retardante de la llama provoca que el objeto eventualmente pierda sus propiedades retardantes de la llama. Otra desventaja más de los aditivos de fosfonato retardantes de la llama conocidos son sus propiedades higroscópicas, que provocarán que los objetos termoplásticos que incorporan estos aditivos absorban humedad o agua con el tiempo. Además los aditivos de fosfonato retardantes de la llama conocidos tienen una mala estabilidad térmica. Es sabido que los aditivos se descomponen a diversas temperaturas de procesamiento del termoplástico, y en particular durante el proceso de extrusión del termoplástico.

La presente invención busca superar las desventajas de los aditivos convencionales proporcionando un aditivo de fosfonato retardante de la llama más estable.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un fosfonato que tiene propiedades retardantes de la llama. El fosfonato de la invención tiene la fórmula general:



50 donde

R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₄,

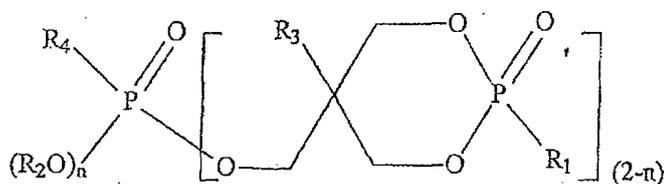
R₃ es H o alquilo C₁-C₄, y

R₄ es alquilo C₉-C₂₂ lineal o ramificado, cicloalquilo C₉-C₂₂, arilo C₉-C₂₂ o aralquilo C₉-C₂₂ y

55 n = 0 o 1.

Preferentemente R₄ es un alquilo C₁₀-C₁₈ o cicloalquilo C₁₀-C₁₂.

La invención también se refiere a un método de producción de un fosfonato que tiene propiedades retardantes de la llama, en particular fosfonatos retardantes de la llama de la fórmula general:



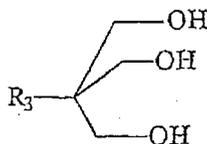
5
donde

R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₄,

R₃ es H o alquilo C₁-C₄, y

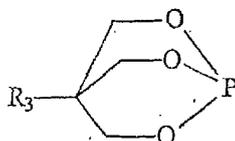
10 R₄ es alquilo C₉-C₂₂ lineal o ramificado, cicloalquilo C₉-C₂₂, arilo C₉-C₂₂ o aralquilo C₉-C₂₂ y
n = 0 o 1, dicho método que comprende las etapas de

(1) en primer lugar la reacción de un trimetilolalcano de la fórmula general



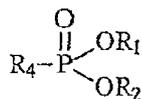
15

con fosfito de la fórmula general P(OR)₃, en donde R es alquilo, arilo o aralquilo, en una relación molar suficiente para producir el fosfito cíclico de la fórmula general:



20

y
(2) la reacción del fosfito cíclico con un fosfonato de fórmula general:



25

en una relación molar suficiente para producir los fosfonatos retardantes de la llama de la invención.

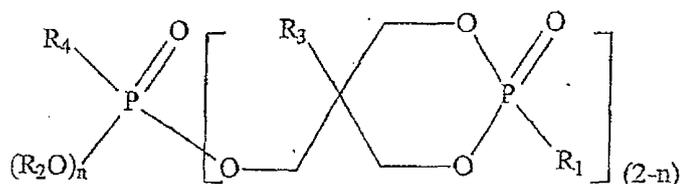
La invención también proporciona el uso del fosfonato como retardante de la llama.

30

Descripción detallada de la invención y realizaciones preferidas

Un primer objeto de la invención es un fosfonato que tiene propiedades retardantes de la llama. Existen muchos compuestos de fosfonato útiles para la presente invención. En general estos son los compuestos de fosfonato que

35



donde

R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₄,

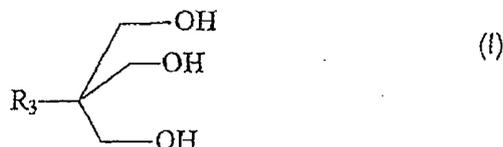
R₃ es H o alquilo C₁-C₄, y

5 R₄ es alquilo C₉-C₂₂ lineal o ramificado, cicloalquilo C₉-C₂₂, arilo C₉-C₂₂ o aralquilo C₉-C₂₂ y n = 0 o 1.

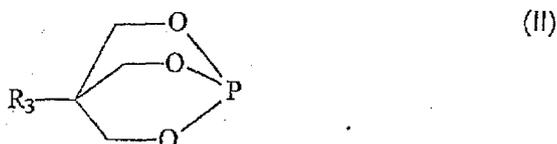
Preferentemente R₄ es un alquilo C₁₀-C₁₈ o cicloalquilo C₁₀-C₁₂.

10 Se cree que los fosfonatos que tienen un grupo R₄ con un mayor volumen superior a nueve átomos de carbono, tienen propiedades hidrófobas mejoradas, que son más compatibles con los materiales termoplásticos. La compatibilidad mejorada proporciona una composición más estable, que comprende el fosfonato, en donde es menos probable que se produzca la migración de los compuestos de fosfonato. Debido a la mayor hidrofobicidad del aditivo, es menos probable que un material termoplástico que incorpore un fosfonato de acuerdo con la invención absorba humedad. Además, los compuestos de fosfonato de cadena más larga tienden a ser térmicamente más estables. Por consiguiente, las composiciones de fosfonato de acuerdo con la invención tienen propiedades de estabilidad mejoradas sobre compuestos de fosfonato convencionales.

20 Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden preparar haciendo reaccionar en primer lugar trimetilolalcano de la fórmula general (I), por ejemplo



25 con fosfito de la fórmula general P(OR)₃, en donde R es alquilo, arilo o aralquilo, en una relación molar suficiente para producir el fosfito cíclico de la fórmula general (II).



30 La reacción preferentemente tiene lugar a temperaturas de entre 50 °C y 200 °C.

La reacción se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un catalizador de transesterificación.

35 El proceso de esta invención se lleva a cabo durante un período de tiempo suficiente para producir el compuesto deseado con el rendimiento adecuado. Los tiempos de reacción están influidos en un grado significativo por la temperatura de reacción; la concentración y la selección de reactivos; la presencia de un catalizador; y otros factores conocidos por los expertos en la materia. En general, los tiempos de reacción pueden variar entre unas pocas horas a varios días o superior.

40 Los ejemplos de trimetilolalcanos incluyen trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, y trimetilolbutano. El trimetilolalcano preferido es el trimetilolpropano.

Los ejemplos de fosfitos son trimetil fosfito, trietil fosfito, tripropil fosfito, tributil fosfito, trilauril fosfito, tris-(2-etilhexil) fosfito, dimetil etil fosfito, trifenil fosfito y tritolil fosfito. El fosfito preferido es el trimetil fosfito.

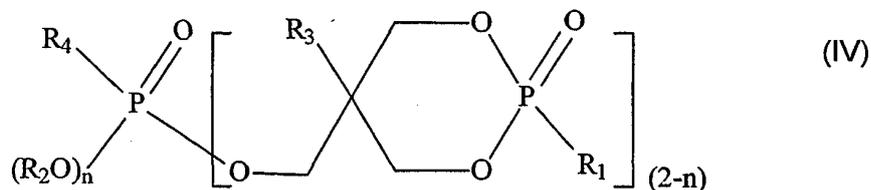
45 Los ejemplos de catalizadores de transesterificación son fosfato ácido de metilo, fosfato ácido de butilo, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. El catalizador preferido es el fosfato ácido de metilo.

El fosfito cíclico de fórmula general (II) se hace reaccionar a continuación con fosfonato de la fórmula general (III):



50

en una relación molar suficiente para preparar un compuesto retardante de la llama que tiene una fórmula general (IV):



5
donde

- 10 R_1 y R_2 son independientemente alquilo C_1-C_4 ,
 R_3 es H o alquilo C_1-C_4 , y
 R_4 es alquilo C_9-C_{22} lineal o ramificado, cicloalquilo C_9-C_{22} , arilo C_9-C_{22} o aralquilo C_9-C_{22} y
 $n = 0$ o 1 .

15 La reacción se puede llevar a cabo a temperaturas suficientemente elevadas para que así se pueda completar en un tiempo razonable y suficientemente bajas de forma que se evite una reacción descontrolada. Las temperaturas preferidas están entre $180\text{ }^\circ\text{C}$ y $220\text{ }^\circ\text{C}$.

20 La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un haluro de alquilo como catalizador. El catalizador se puede añadir al comienzo de la reacción o durante la reacción, en una fracción o varias fracciones o de forma continua. Los ejemplos de haluros de alquilo son bromuro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de propilo, bromuro de butilo, bromuro de octilo, bromuro de benzoilo, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de butilo, cloruro de bencilo, yoduro de metilo, yoduro de etilo, yoduro de propilo y yoduro de butilo. Los haluros de alquilo preferidos son bromuro de butilo, bromuro de octilo, yoduro de metilo, y yoduro de etilo.

25 La reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica o a presión elevada o al vacío.

Para impedir la formación de color durante la reacción, se puede añadir un inhibidor del color. Los ejemplos de inhibidores del color son N-metiletanol amina, N-dietanol amina, N-trietanol amina, N-etiletanol amina, N-propiletanol amina. El inhibidor del color preferido es la N-metiletanol amina.

30 El proceso de esta invención se lleva a cabo durante un período de tiempo suficiente para producir el compuesto deseado con el rendimiento adecuado. Los tiempos de reacción están influidos en un grado significativo por la temperatura de reacción; la concentración y la selección de reactivos; la presencia de un catalizador; y otros factores conocidos por los expertos en la materia. En general, los tiempos de reacción pueden variar entre unas pocas horas a varios días o superior.

35 Ejemplos ilustrativos de fosfonatos de fórmula general (III) son dimetil o dietil, o dipropil decilfosfonato, dimetil o dietil, o dipropil laurilfosfonato, dimetil o dietil, o dipropil (4-t-butilciclohexil) fosfonato, dimetil o dietil, o dipropil canfilfosfonato, dimetil o dietil, o dipropil (4-t-butilfenil) fosfonato, dimetil o dietil, o dipropil (4-t-butilbencil) fosfonato, y dimetil o dietil, o dipropil (2-fenilpropil) fosfonato.

40 La invención se describirá ahora con referencia a una serie de ejemplos específicos que deben considerarse únicamente como ilustrativos de los métodos y composiciones de esta invención y no como una restricción del alcance de la misma.

45 Ejemplos

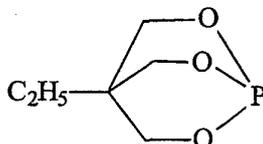
En los siguientes ejemplos se usó trimetilolpropano fosfito (TMOPP) para preparar los fosfonatos retardantes de la llama de la invención. En general, el TMOPP se preparó de la forma siguiente:

50 Preparación de trimetilolpropano fosfito (TMOPP)

55 En un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, un tubo de inmersión de nitrógeno, un embudo de adición, una manta calefactora, termómetro y una columna corta de destilación con cierre, condensador, y recipiente de recogida de destilado, se pusieron 134 g de trimetilolpropano (TMOP). El reactor se lavó abundantemente con nitrógeno y se pusieron 124 g de trimetil fosfito (TMP) en el embudo de adición. El reactor se calentó hasta que el TMOP estuvo a $80\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, el TMP se añadió en una fracción. Se añadió una gota de fosfato ácido de metilo al reactor como catalizador. La solución se calentó a $90\text{ }^\circ\text{C}$, momento en el que el subproducto metanol comenzó a destilar. Durante las siguientes tres horas, la temperatura del reactor se elevó lentamente hasta $140\text{ }^\circ\text{C}$

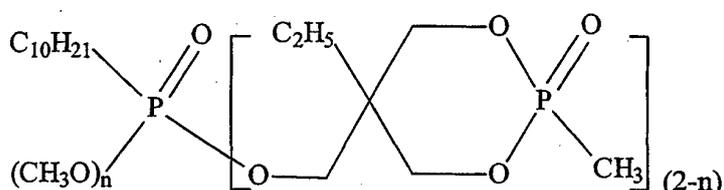
mientras se mantiene la parte superior de la temperatura de la columna a o por debajo de 66 °C. Una vez que la temperatura del reactor hubo alcanzado 140 °C, se inició una purga lenta con nitrógeno. La destilación del metanol se completó subiendo la temperatura del reactor a 160 °C. El residuo del reactor consistía en 160 g (rendimiento 98,7 %) de trimetilolpropano fosfito de una pureza del 98 % por RMN ³¹P que tiene la siguiente fórmula general:

5



Ejemplo 1: Preparación del Fosfonato A retardante de la llama

- 10 Se preparó un fosfonato retardante de la llama de acuerdo con la invención y que tiene la siguiente fórmula como se describe en este ejemplo.



15 Fosfonato A retardante de la llama

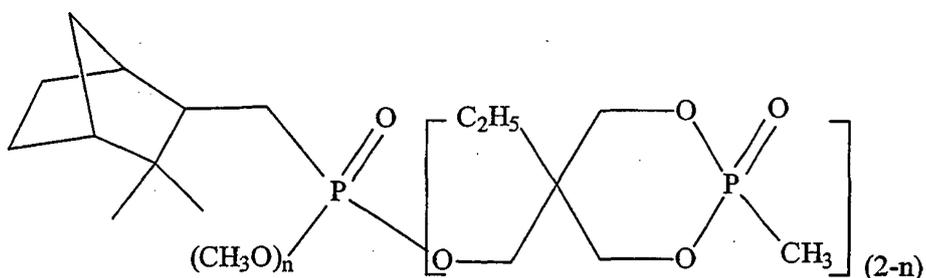
- En un reactor de vidrio con camisa equipado para 1 bar de sobrepresión, con agitador mecánico, capa de nitrógeno, termómetro y sistema de arrastre de vacío, se pusieron 713 g de trimetilolpropano fosfito fundido (TMOPP) preparado como en el ejemplo anterior, 550 g de dimetil decilfosfonato (DMDP), 7,5 g de bromuro de octilo y 0,5 g de N-metiletanol amina. La mezcla se calentó a 200 °C bajo una capa de nitrógeno, y a continuación el reactor se cerró herméticamente. La temperatura se mantuvo a 200 °C durante 11 horas. Durante el período de tiempo de 11 horas, la presión máxima observada fue de 1000 Torr. El análisis por RMN ³¹P mostraba que no quedaba TMOPP. La temperatura se bajó a 150 °C y la presión se redujo a 18 Torr para eliminar los subproductos volátiles. El análisis por GC mostraba que no quedaba DMDP. El residuo del reactor era un líquido viscoso amarillo pálido que pesaba 1240 g (rendimiento del 98,2 %) y que presenta el espectro de RMN ³¹P esperado. El índice de acidez era de 5,5. El % de P teórico fue de 16,2. El análisis del % de P por ICP presentaba un 15,8 %.

20

25

Ejemplo 2: Preparación del Fosfonato B retardante de la llama

- 30 Se preparó un fosfonato retardante de la llama de acuerdo con la invención y que tiene la siguiente fórmula como se describe en el Ejemplo 1, excepto porque se usó dimetil canfilfosfonato (542 g) en lugar de dimetil decilfosfonato.



Fosfonato B retardante de la llama

35

Ejemplos comparativos

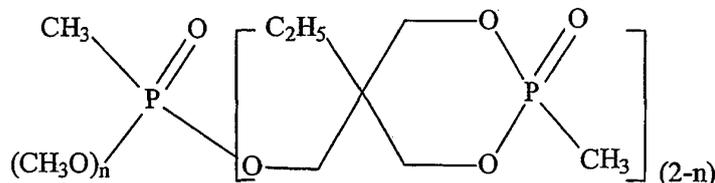
- Las características de resistencia al agua, de estabilidad térmica, y de aspecto de los fosfonatos retardantes de la llama de la presente invención se compararon con aquellas de un fosfonato retardante de la llama disponible en el mercado, AMGARD® (Rhodia Inc., Cranbury, NJ).

40

Ejemplo 3: Comparación de la absorción de agua

En este ejemplo, el fosfonato A retardante de la llama del Ejemplo 1 se comparó con AMGARD® CU que tiene la fórmula general

5



donde n = 0 y 1. Dos muestras de prueba de plásticos (ABS) pesados previamente (6,5 cm × 7,5 cm × 0,5 cm) compuestos del

10

- 1) 81 % en peso, ABS (índice de fusión 6 g por 10 minutos a 230 °C por 3,8 Kg ASTM D 123 (8))
- 2) 16 % en peso, bisfenol A bis(difenil fosfato), y
- 3) 3 % en peso de fosfonato retardante de la llama (Amgard CU o Fosfonato A)

15

se sumergieron en agua a 60 °C. Después de 6 horas, las muestras de prueba se secaron completamente y se volvieron a pesar. Los resultados se muestran en la Tabla 1, que indica que la muestra de prueba de plástico con retardante de la llama fosfonato A tenía una resistencia al agua mejorada.

Tabla 1: Ensayo de inmersión en agua

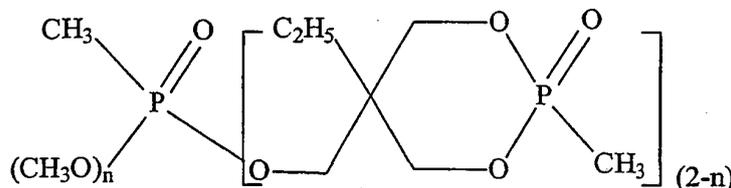
Muestra de ABS	Fosfonato retardante de la llama	% de aumento de peso
1	Fosfonato A	3,48 %
2	Amgard CU	5,64 %

20

Ejemplo 4: Comparación de la estabilidad térmica

La estabilidad térmica del fosfonato B retardante de la llama del Ejemplo 2 se comparó con la de Amgard (Rhodia Inc.) que tiene la fórmula general:

25



donde n = 0.

La estabilidad térmica del fosfonato B se comparó con la de Amgard 1045 usando análisis termogravimétrico (TGA) (Mettler Toledo). El instrumento se precalentó a 175 °C y la muestra se puso en la cámara en el intervalo de 5-7 mg. La muestra se calentó y se dejó que la temperatura se incrementase a una velocidad de 10 °C/min. La pérdida de peso de la muestra se registró frente a la temperatura. Los resultados, mostrados en la Tabla 2, indican que los fosfonatos de la invención tenían una estabilidad térmica mejorada con respecto al producto disponible en el mercado.

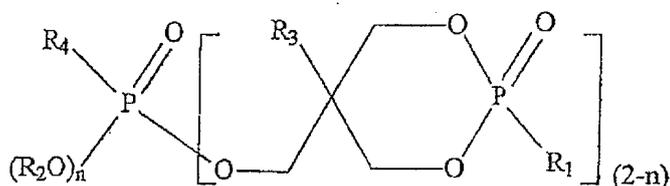
35

Tabla 2: Estabilidad térmica

Muestra	Temperatura (°C) a la cual la muestra pierde un 10 % de su peso original
Fosfonato B FR	350
Amgard 1045	315

REIVINDICACIONES

1. Un fosfonato que tiene la fórmula general:



5

donde

10 R_1 y R_2 son independientemente alquilo C_1-C_4 ,
 R_3 es H o alquilo C_1-C_4 , y
 R_4 es alquilo C_9-C_{22} lineal o ramificado, cicloalquilo C_9-C_{22} , arilo C_9-C_{22} o aralquilo C_9-C_{22} y
 $n = 0$ o 1 .

15 2. El fosfonato de la reivindicación 1, en donde R_1 y R_2 son grupos metilo, R_3 es etilo, R_4 es alquilo $C_{10}-C_{18}$ sustituido o no sustituido.

3. El fosfonato de la reivindicación 2, en donde R_4 es alquilo C_{10} o C_{12} .

20 4. El fosfonato de la reivindicación 1, en donde R_1 y R_2 son grupos metilo, R_3 es etilo, R_4 es cicloalquilo $C_{10}-C_{12}$ sustituido o no sustituido.

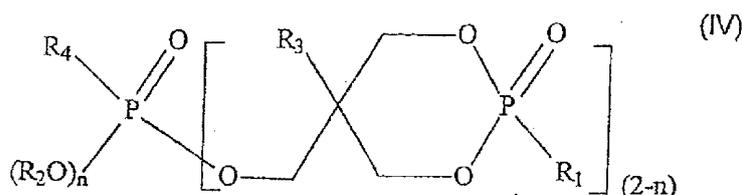
5. El fosfonato de la reivindicación 4, en donde R_4 es 4-t-butilciclohexilo.

25 6. El fosfonato de la reivindicación 4, en donde R_4 es canfilo.

7. Una composición de resina termoplástica retardante de la llama que comprende un fosfonato que tiene propiedades retardantes de la llama, dicho fosfonato que es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

30 8. El uso de un fosfonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como retardante de la llama.

9. Un método de producción de un fosfonato retardante de la llama de la fórmula general (IV)

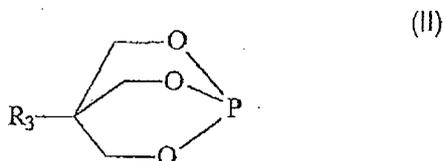
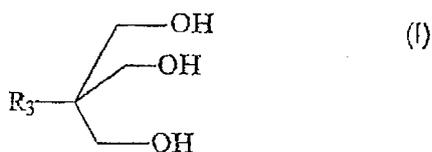


35

donde

40 R_1 y R_2 son independientemente alquilo C_1-C_4 ,
 R_3 es H o alquilo C_1-C_4 , y
 R_4 es alquilo C_9-C_{22} lineal o ramificado, cicloalquilo C_9-C_{22} , arilo C_9-C_{22} o aralquilo C_9-C_{22} y
 $n = 0$ o 1 ,
 en donde dicho método que comprende las etapas de

45 (1) en primer lugar la reacción de un trimetilolalcano de la fórmula general (I), en donde R_3 es H o alquilo C_1-C_4 con un fosfito de la fórmula general $P(OR)_3$, en donde R es alquilo, arilo o aralquilo, en una relación molar suficiente para producir un fosfito cíclico de la fórmula general (II):



5 (2) en segundo lugar la reacción de dicho fosfito cíclico de la fórmula general (II) con un fosfonato de fórmula general (III),



10 en donde R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-C₄ y R₄ es alquilo C₉-C₂₂ lineal o ramificado, cicloalquilo C₉-C₂₂, arilo C₉-C₂₂ o aralquilo C₉-C₂₂, en una relación molar suficiente para producir dicho fosfonato retardante de la llama de dicha fórmula general (IV).

15 10. El método de la reivindicación 9, en donde dicha etapa de reacción de un trimetilolalcano de la fórmula general (I) con dicho fosfito de la fórmula general P(OR)₃ se lleva a cabo a temperaturas de entre 50 °C y 200 °C en presencia o ausencia de un catalizador de transesterificación.

11. El método de la reivindicación 10, en donde dicha etapa se lleva a cabo a temperaturas de entre 80 °C y 160 °C.

20 12. El método de la reivindicación 10, en donde dicha etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transesterificación.

13. El método de la reivindicación 12, en donde el catalizador ácido es fosfato ácido de metilo.

25 14. El método de la reivindicación 9, en donde dicho trimetilolalcano comprende trimetilolpropano.

15. El método de la reivindicación 9, en donde dicho fosfito de la fórmula general P(OR)₃ comprende trimetil fosfito.

16. El método de la reivindicación 9, en donde dicho fosfito de la fórmula general P(OR)₃ comprende trifenil fosfito.

30 17. El método de la reivindicación 9, en donde dicha etapa de reacción de dicho fosfito cíclico de la fórmula general (II) con un fosfonato de la fórmula general (III) se lleva a cabo a temperaturas de 150 °C a 250 °C en presencia o ausencia de un catalizador de haluro de alquilo y/o un inhibidor del color.

35 18. El método de la reivindicación 17, en donde dicha etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador de haluro de alquilo.

19. El método de la reivindicación 16, en donde el catalizador de haluro de alquilo es bromuro de butilo.

40 20. El método de la reivindicación 18, en donde el catalizador de haluro de alquilo es bromuro de octilo.

21. El método de la reivindicación 18, en donde el catalizador de haluro de alquilo es yoduro de metilo.

22. El método de la reivindicación 17, en donde dicha etapa se lleva a cabo en presencia de un inhibidor del color.

45 23. El método de la reivindicación 22, en donde el inhibidor del color es N-metiletanol amina

24. El método de la reivindicación 17, en donde dicha etapa se lleva a cabo a temperaturas de 180 °C a 220 °C.

50 25. El método de la reivindicación 17, en donde dicho fosfonato de la fórmula general (III) es dimetil decilfosfonato.

26. El método de la reivindicación 17, en donde dicho fosfonato de la fórmula general (III) es dimetil laurilfosfonato.

27. El método de la reivindicación 17, en donde dicho fosfonato de la fórmula general (III) es dimetil (4-t-butilciclohexil)fosfonato.

5

28. El método de la reivindicación 17, en donde dicho fosfonato de la fórmula general (III) es dimetil canfilfosfonato.